

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 81101572.6

⑤① Int. Cl.³: **C 08 F 212/10**
C 08 F 2/38

⑱ Anmeldetag: 05.03.81

③① Priorität: 18.03.80 DE 3010374

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.81 Patentblatt 81/38

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Alberts, Heinrich, Dr.**
Morgengraben 16
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Schubart, Rüdiger, Dr.**
An der Engelsfuhr 27
D-5060 Bergisch-Gladbach 2(DE)

⑦② Erfinder: **Pischtschan, Alfred, Dr.**
Zur Eiche 33
D-5067 Kuerten(DE)

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol und oder dessen Derivaten.

⑤⑦ Herstellung Copolymerisaten von

a) 95 - 20 Gew.-% eines oder mehrerer Monovinylaromaten
und

b) 5-80 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,
wobei die Summe des Monomerengemisches aus a) und b)
100 Gew.-% beträgt und bis zu 75 Gew.-% ersetzt sein kann
durch C₁-C₁₀-Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure
und die Polymerisation in Gegenwart von 0,01 - 10 Gew.-%,
bezogen auf Gesamtmonomere, eines oder mehrerer Enolet-
her, die sich von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alde-
hyden oder Ketonen ableiten, durchgeführt wird.

EP 0 036 136 A1

0036136

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen-Bayerwerk
Kb/AB

Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol
und/oder dessen Derivaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol und/oder dessen Derivaten, (Meth)Acrylnitril und gegebenenfalls (Meth)Acrylsäurealkylestern unter Verwendung von Enolethern als Molekulargewichtsregler. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung derartiger Copolymerisate unter Verwendung von cycloaliphatischen, ungesättigten Enolethern als Molekulargewichtsregler, wobei diese Enolether neben ihrem regelnden Effekt noch einen zusätzlichen stabilisierenden Einfluß auf das gebildete Polymer ausüben.

In der Technik übliche und bewährte Reglersysteme sind Alkylmercaptane. Daneben werden häufig auch schwefelfreie Reglersysteme, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Bd.XIV/1, S. 327 ff. aufgeführt sind, eingesetzt. Gegenüber Mercaptanreglern haben schwefelfreie Regler im allgemeinen den Vorteil, einen weniger störenden Geruch und eine verringerte Oxidierbarkeit aufzuweisen, im allgemeinen aber auch den Nachteil, eine wesentlich geringere Übertragungsaktivität aufzuweisen, so daß zur Erzielung vergleich-

barer Molekulargewichte höhere Reglerkonzentrationen notwendig sind. Als Beispiele für spezielle ungesättigte Molekulargewichtsregler seien 1-Methylcyclohexen-1 (US-PS 3 265 677), Terpinolen (DE-AS 1 795 395) und
5 α -Methylstyrol-Dimere (DE-PS 966 375), die bei der Polymerisation von Styrol und Acrylsäurederivaten eingesetzt wurden, aufgeführt.

Es wurde nun gefunden, daß schwefelfreie Enolether als Molekulargewichtsregler für die Polymerisation von Gemischen aus Monovinylaromaten, (Meth)Acrylnitril und
10 gegebenenfalls (Meth)-Acrylsäurealkylestern eine mit Alkylmercaptanen vergleichbare Regleraktivität aufweisen, ohne die Nachteile der Mercaptane, wie Geruch oder Oxidierbarkeit, zu besitzen. Besonders geeignet sind
15 ungesättigte cycloaliphatische Enolether als Molekulargewichtsregler.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol und/oder dessen Derivaten durch Polymerisation von

- 20 a) 95-20 Gew.-% eines oder mehrerer Monovinylaromaten und
b) 5-80 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

wobei die Summe des Monomerengemisches aus a) und b) 100 Gew.-% beträgt und bis zu 75 Gew.-% ersetzt sein kann
25 durch C_1 - C_{20} -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von 0,01-10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere, eines oder mehrerer Enolether, die sich von

aliphatischen oder cycloaliphatischen Aldehyden oder Ketonen ableiten, durchgeführt wird.

Vorzugsweise werden 0,05-1 Gew.-% Enolether, bezogen auf Gesamtmonomere, eingesetzt.

5 Gegenstand der Erfindung sind außerdem die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte.

Geeignete Monomere zur Herstellung der Copolymerisate sind außer (Meth)Acrylnitril einkernige Monovinylaromaten, d.h. Styrol und dessen Derivate, z.B. C₁-C₄-alkyl-substituierte Styrole wie α -Methylstyrol, Vinyltoluol und 10 4-tert.-Butylstyrol und halogensubstituierte Styrole wie 4-Chlorstyrol. Zur Herstellung der Copolymerisate können bis zu 75 Gew.-% des Monomerengemisches aus Monovinylaromaten und (Meth)Acrylnitril ersetzt sein durch 15 C₁-C₂₀-Alkylester, vorzugsweise durch C₁-C₈-Alkylester, der Acryl- und/oder Methacrylsäure.

Die verwendeten Enolether wirken als Molekulargewichtsregler und beeinflussen gleichzeitig die molekulare Uneinheitlichkeit der erhaltenen Polymeren. Die Uneinheitlichkeit 20

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \quad \text{liegt im Bereich } U = 1,0 - 2,5.$$

Wesentliche Vorteile der erfindungsgemäß verwendeten Enolether gegenüber den üblicherweise in der Technik verwendeten Alkylmercaptanen sind bei vergleichbarer 25 Reglerwirkung die Geruchlosigkeit, die fehlende Oxidierbarkeit und ein zusätzlicher stabilisierender Ein-

fluß auf die Polymeren bei thermischer Beanspruchung. Dieser stabilisierende Effekt kann durch Verwendung zusätzlicher synergistischer Antioxidans-Stabilisator-kombinationen bei der thermoplastischen Verarbeitung der Polymerisate noch verstärkt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate weisen Grenzviskositäten von $\eta = 0,5 - 1,5$ $[\text{dl/g}]$ auf, gemessen in Dimethylformamid bei 25°C. Die nach der Methode der Lichtstreuung ermittelten Molekulargewichte liegen zwischen 20 000 und 250 000. Die Polymeren haben statistischen Aufbau.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Enolether geeignet, die sich einerseits von aliphatischen oder cycloaliphatischen Aldehyden oder Ketonen und andererseits von Alkyl-, Cycloalkyl- oder Aralkylalkoholen ableiten.

Geeignete Alkohole sind C_1 - C_{20} -Alkanole, die gegebenenfalls verzweigt oder ungesättigt sein können, sowie C_5 - C_{10} -Cycloalkanole und C_7 - C_{20} -Aralkylalkohole, deren Cycloalkyl- bzw. Arylgruppe gegebenenfalls durch niedrigere Alkylreste substituiert sein können. Als Beispiele seien Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isobutanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol und Benzylalkohol genannt.

Die cycloaliphatischen Aldehyde oder Ketone können im Ring substituiert oder überbrückt sein und/oder eine Doppelbindung enthalten. Beispielfhaft seien Butyraldehyd, Valeraldehyd, Cyclohexylaldehyd, Cyclohexenylaldehyd, Methylcyclohexylaldehyd, Dimethylcyclohexenylaldehyd, Bicyclo-[2.2.1]-hexenylaldehyd und Cyclohexanon genannt. Bevorzugt sind die cycloaliphatischen Aldehyde oder Keto-

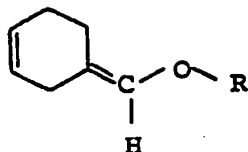
ne, die gegebenenfalls durch eine oder zwei C₁-C₅-Alkylgruppen, insbesondere durch Methylgruppen im Ring substituiert sind.

- 5 Bevorzugt sind Enolether von aliphatischen oder cycloaliphatischen Aldehyden, die eine weitere, nicht-konjugierte Doppelbindung im Aldehydrest besitzen.

Beispiele von Enolethern, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind in den folgenden Tabellen 1 - 5 aufgeführt.

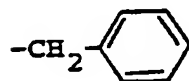
T a b e l l e 1

Enolether

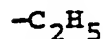


(1)

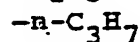
R

Siedepunkt
Torr/°C

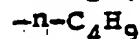
25/89



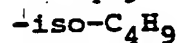
16/72



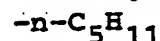
11/86



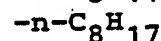
17/106-108



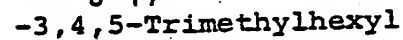
17/99-100



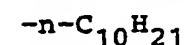
14/116



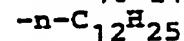
0,08/110



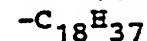
0,15/93



0,12/111-112



0,08/113



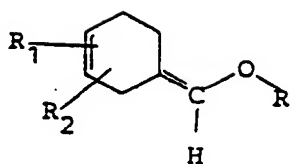
0,05/195-200



0,1/82

T a b e l l e 2

Enolether



(2)

R_1	R_2	R	Siedepunkt Torr/°C
CH_3	H	$-CH_2-$	0,08/99
CH_3	H	$-n-C_4H_9$	
CH_3	H	$-n-C_6H_{13}$	29/130
CH_3	H	-2-Ethyl-hexyl	0,07/84-85
CH_3	H	$-n-C_8H_{17}$	0,08/103
CH_3	H	$-n-C_9H_{19}$	0,06/90
CH_3	H	$-n-C_{10}H_{21}$	0,06/106-108
CH_3	H	$-n-C_{12}H_{25}$	0,07/136
CH_3	H	$-n-C_{14}H_{29}$	0,07/165
CH_3	H	$-n-C_{16}H_{33}$	0,075/173-175
CH_3	H		0,08/79
CH_3	CH_3	$-CH_2-$	0,07/107
CH_3	CH_3	$-C_6H_{13}$	0,08/99

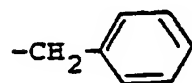
T a b e l l e 3

Enolether



(3)

R

Siedepunkt
Torr/°C

0,055/106

2-Ethylhexyl

0,12/89-90

-n-C₁₀H₂₁

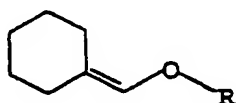
0,05/114-116

3,4,5-Trimethylhexyl

0,14/100

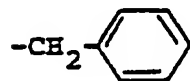
T a b e l l e 4

Enolether



(4)

R

Siedepunkt
Torr/°C

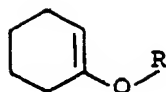
0,07/83

2-Ethylhexyl

0,075/72-73

T a b e l l e 5

Enolether



(5)

R

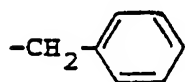
Siedepunkt
Torr/°C

-2-Ethyl-hexyl

0,66/68-69

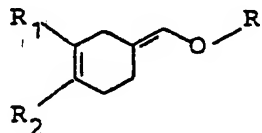
-3,4,5-Trimethylhexyl

0,22/82-83



0,11/92-94

Bevorzugt sind Enolether der Formel 6



(6)

- in der R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen C_1 - C_5 -Alkylrest bedeuten und
 5 R einen C_1 - C_{18} -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Benzylrest bedeuten.

- Die Herstellung von Enolethern ist ausführlich in der Literatur beschrieben, zum Beispiel in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band VI/3, S. 90,
 10 Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1965. Eine gute Methode ist die Synthese aus dem Aldehyd über das Acetal als Zwischenstufe, nach der alle Enolether zugänglich sind.

Die als Molekulargewichtsregler verwendeten Enolether werden in Mengen von 0,01 - 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 - 1 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomeren, eingesetzt. Die Zugabe der Enolether während der Polymerisation kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt erfolgen, vorzugsweise wird ein Teil des als Regler verwendeten Enolethers zu Beginn der Polymerisation zugesetzt.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Polymerisationsverfahrens kann in homogener oder heterogener Phase erfolgen, das heißt in organischer Lösung oder Suspension, durch Emulsions- oder Suspensionspolymerisation in wäßriger Phase oder durch Polymerisation in der Masse, beispielsweise in der Schmelze.

Die Polymerisation in homogener oder heterogener Phase wird in Abhängigkeit vom gewählten Initiatorsystem bei Temperaturen von -10°C bis +300°C, bevorzugt bei Temperaturen von +60 bis +200°C durchgeführt. Dabei kann die Polymerisation bei Drücken von 50 bis 760 Torr, vorzugsweise von 400 bis 760 Torr, erfolgen oder bei Drücken von 1 bis 100 bar, vorzugsweise von 1 - 25 bar.

Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Polymerisation kann in Gegenwart von Radikalauslösern, wie UV-Licht oder anderer energiereicher Strahlung, gegebenenfalls in Kombination mit Sensibilisatoren oder Radikalbildnern, wie Peroxiden, erfolgen. Vorzugsweise wird die Polymerisation durch Radikale liefernde Verbindungen initiiert.

Die Initiatoren werden in Mengen von 0,001 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,4 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere, eingesetzt.

5 Als Polymerisationsinitiatoren können beispielsweise Perverbindungen oder Radikale liefernde Azoverbindungen verwendet werden. Beispielfhaft seien genannt:

10 Aliphatische Azodicarbonsäurederivate wie Azobisisobuttersäurenitril oder Azodialkylcarbonsäureester, Peroxide wie Lauroylperoxid, Succinylperoxid, Dibenzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, Ketonperoxide wie Methylethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Acetylacetonperoxid, Alkylester von Persäuren wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperisononanat, Mono-tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperacetat, Percarbonate wie Dicyclohexyl- und Diisopropylpercarbonat, Dialkylperoxide wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid, Hydroperoxide wie tert.-Butyl- oder Cumolhydroperoxid, Isophthal-monopersäure oder Acetylcyclohexansulfonylperoxid.

25 Auch ist die Verwendung von situ hergestellten Peroxiden und Radikalstartern ebenfalls möglich. In Frage kommende Reaktionen sind beispielsweise die Umsetzung von Phosgen, Chlorameisensäureestern, Säurehalogeniden, Isocyanaten oder Diisocyanaten mit Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxiden.

Als wasserlösliche Initiatoren werden Wasserstoffperoxid und die Alkali- oder Erdalkalisalze von Persäuren oder

Peroxosäuren verwendet. Bevorzugt eingesetzt werden Ammonium- und Kaliumperoxidisulfat. Wasserlösliche Initiatoren werden bei der Polymerisation in heterogener oder homogener wäßriger Phase eingesetzt.

5 Weiter kann die Polymerisation auch mit Hilfe von Redoxsystemen gestartet werden. In diesem Fall sind z.B. Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und Reduktionsmitteln wie beispielsweise Ascorbinsäure und Schwermetallsalzen wie Eisen- oder Kupfersalzen neben Kombinationen aus Kalium-
10 oder Ammoniumperoxidisulfat mit Alkalimetallpyrosulfit einzusetzen.

Zur Erzielung besonderer Effekte kann das Initiierungssystem weitgehend variiert werden. Hingewiesen sei auf Initiatoren und Redoxsysteme, wie sie in Houben-Weyl,
15 Methoden der Organischen Chemie, 1961, Band XIV/1 beschrieben sind.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in wäßriger Suspension werden zur Gewinnung einwandfreier Perlpolymerisate Dispergatoren benötigt. Als Dispergatoren seien beispielhaft genannt: Polyvinylalkohol
20 und teilverseifte Polyvinylacetate, Cellulose- oder Stärkederivate, wie z.B. Methyl-, Ethyl- oder Hydroxyethylcellulosen. Als synthetische Dispergatoren

(Copolymerisate von hydrophilen und hydrophoben Monomeren) seien beispielhaft genannt: Styrol-Acrylsäure-, Styrol-Maleinanhydrid-, Ethylen-Acrylsäure-, Ethylen-Maleinanhydrid-, Acrylsäureester-Acrylsäure-, (Meth) Acrylsäurederivate-(Meth)Acrylsäure-Copolymerisate, 5 Polyethylenoxide oder Ethylen-Propylenoxidcopolymerisate und Polyester mit OH-Zahlen zwischen 10 und 250.

Bei Verwendung von Dispergator-Emulgatorgemischen werden bevorzugt biologisch abbaubare Emulgatoren verwendet. 10 Ferner ist auch die Verwendung anorganischer Kolloide oder anorganische Salze (beispielsweise Phosphorsäurederivate) möglich. Die Polymerisation in wäßriger Suspension wird vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 150°C bei etwa 1 bis 25 bar durchgeführt.

15 Das wäßrige Suspensionspolymerisationsverfahren kann ferner in einer ungekehrten Emulsionspolymerisation (Wasser-in-Öl) durchgeführt werden oder zunächst in Form einer ungekehrten Emulsionspolymerisation begonnen und als Suspensionspolymerisation in Wasser zu Ende ge- 20 führt werden.

Gemäß diesem Prozeß wird eine Lösung aus den Monomeren und einem Radikalbildner hergestellt (organische Phase). Anschließend wird Wasser zur organischen Phase hinzuge- 25 fügt und eine Wasser-in-Öl-Emulsion, vorzugsweise mit Hilfe von Wasser-in-Öl-Emulgatoren erzeugt. Die Initiatoren oder das Initiatorsystem können sich auch im Wasser befinden. In dem zu polymerisierenden System stellt also zunächst das Wasser, das gegebenenfalls den Initiator oder das Initiatorsystem, Anteile der Mono-

meren sowie den Wasser-in-Öl-Emulgator ganz oder teilweise enthalten kann, die dispergierte Phase dar und die Restmonomeren bzw. die gesamten Monomeren die kontinuierliche Phase. Die Copolymerisation kann bereits
5 während der Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion einsetzen. Nach Ausbildung der Wasser-in-Öl-Emulsion (1. Stufe) werden weiteres Wasser und gegebenenfalls Suspensionshilfsmittel der Wasser-in-Öl-Emulsion unter Rühren in einer 2. Stufe zugesetzt, wobei allmählich
10 eine Phasenumkehr eintritt. Es wird eine Öl-in-Wasser-Dispersion gebildet, wobei das Wasser im wesentlichen die kontinuierliche Phase und das Öl die dispergierte Phase bilden. Am Ende der Polymerisation haben sich die in Wasser dispergierten Öl-Tröpfchen vollständig zu
15 porösen, Wasser enthaltenden Perlen verfestigt.

Als Wasser-in-Öl-Emulgatoren, die in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt werden, werden z.B. Pfropfprodukte von Styrol oder anderen Vinylmonomeren auf Polyether aus Ethylenoxid oder Styrol-
20 copolymerisate mit α -, β -ungesättigten Carbonsäuren oder ein 1:1 Copolymerisat von Methacrylsäure-Methacrylsäuremethylester verwendet. Auch andere Wasser-in-Öl-Emulgatoren, wie sie beispielsweise in den GB-PS
25 928 621, 962 699, 959 131, 964 195 und 1 076 319, den DT-PS 1 300 286 und 1 211 655 oder in der BE-PS 785 091 beschrieben sind, sind geeignet.

Das Gewichtsverhältnis Wasserphase zu organischer Phase soll bei der Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion
30 (1. Stufe) vorzugsweise im Bereich 0,2:1 - 1:1 liegen.

Die Grenzen können nach oben oder unten überschritten werden, solange die Ausbildung einer Wasser-in-Öl-Emulsion möglich ist, jedoch sollte das Verhältnis Wasserphase zu organischer Phase von 3:1 nicht überschritten werden. Für die Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion empfiehlt es sich, stets die Wasserphase zur organischen Phase zuzusetzen.

Die Enolether können bereits mit der Lösung der Monomeren oder zu einem späteren Zeitpunkt zugegeben werden, spätestens jedoch bevor die Phasenumkehr erfolgt.

Die Polymerisationstemperaturen in der 1. Stufe betragen 30°C bis 120°C, bevorzugt 60°C bis 85°C. Man polymerisiert vorzugsweise bis zu einem Umsatz von 10 bis 60 Gew.-% der Monomeren.

In der 2. Stufe liegt das Gewichtsverhältnis Wasserphase zu Ölphase bevorzugt zwischen 1:1 und 3:1 und sollte zweckmäßigerweise nicht mehr als 10:1 betragen. Die Herstellung der Wasser-in-Öl-Emulsion kann bei Temperaturen von 10°C bis 90°C durchgeführt werden. Die Zugabe des Wassers und der gegebenenfalls einzusetzenden Suspensionshilfsmittel in der 2. Stufe erfolgt nach Ausbildung der Wasser-in-Öl-Emulsion und Erhitzen oder Abkühlen auf die Polymerisationstemperatur der 2. Stufe von 40°C bis 180°C, vorzugsweise 75°C bis 150°.

Als Suspensionshilfsmittel, die in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf eingesetzte Monomere, eingesetzt werden, haben sich

Polyvinylalkohol, teilverseiftes Polyvinylacetat, Alkylcellulosen wie zum Beispiel Methylcellulose, Alkylsulfonate oder Alkylsulfate bewährt.

5 Ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens liegt in der einfachen Aufarbeitung und problemlosen Trocknung des erhaltenen Perlpolymerisates, das eine poröse Struktur besitzt.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem der üblichen organischen Lösungsmittel wird die
10 Polymerisation in einer homogenen Phase aus den Monomeren, dem gewählten Initiatorsystem, dem Lösungsmittel und dem Enolether begonnen. Ist das Lösungsmittel kein Lösungsmittel für das gebildete Polymerisat, wird die Polymerisation als Fällungs- oder Suspensionspolymerisation
15 zu Ende geführt. Als organische Lösungsmittel eignen sich gesättigte aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, substituierte Aromaten wie Toluol oder Chlorbenzol, halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Trichlorethylen, Tetrachlorethylen oder Trichlorfluormethan
20 oder andere aliphatische Fluorchlorkohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe, niedrigsiedende Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, isomere Butanole, vorzugsweise tert.-Butanol, ferner Di-
25 methylformamid oder Dimethylacetamid.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch als Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Als Emulgatoren können die Alkalisalze modifizierter Harzsäuren, wie beispielsweise das Natriumsalze von hy-

drierter Abietinsäure mit Erfolg, aber auch Alkylsulfate und -sulfonate mit 12 bis 24 C-Atomen im Alkylrest verwendet werden. Bevorzugt werden biologisch abbaubare Emulgatoren verwendet. Die Emulgatoren werden in einer
5 Konzentration von 0,05 bis 20 Gew.-%, bevorzugt mit 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase, eingesetzt. Selbstverständlich können diese Emulgatoren mit den vorgenannten Dispergatoren beliebig kombiniert werden.

10 Wird die Isolierung des Polymerisats gewünscht, kann dies durch Fällung aus der Emulsion nach bekannten Methoden oder beispielsweise durch Sprühtrocknung erfolgen.

Die Copolymerisation kann ferner mit und ohne Lösungsmittel in Polymerisationsvorrichtungen, wie z.B.
20 Schneckenmaschinen, Knetern oder speziellen Rühraggregaten, erfolgen. Das Abdampfen der Lösungsmittel und Restmonomeren aus den Polymerisationsansätzen erfolgt in Verdampfungsschnecken, Dünnschichtverdampfern, Schlangenrohrverdampfern oder Sprühtrocknern.
25 Den Polymerisationsansätzen können weiterhin übliche Hilfsmittel wie Kettenüberträger für Telomerisation, weitere Molekulargewichtsregler, falls sie zusätzlich neben den Enolethern gewünscht werden, Stabilisatoren, Gleitmittel, Antistatika und Antioxidantien
30 hinzugefügt werden.

Um die fertigen Polymeren vor unerwünschter Oxidation während der thermoplastischen Verarbeitung zu schützen, setzt man ihnen ausreichende Mengen, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-% an phenolischen Antioxydantien zu, welche

mit speziellen Enolethern einen starken synergistischen Effekt zeigen. Geeignete phenolische Antioxydantien sind Verbindungen, die 1-4 sterisch gehinderte phenolische Hydroxylgruppen im Molekül enthalten.

- 5 Als Beispiele derartiger Antioxydantien seien genannt:

Monophenole wie:

- 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol, 2,6-Di-tert.-octyl-p-kresol,
2-tert.-Butyl-6-cyclopentyl-p-kresol, 2-tert.-butyl-6-
cyclo-hexyl-p-kresol, 2,4-Dimethyl-6- α -methylcyclohexyl-
10 phenol, 2,6-Di-octadecyl-p-kresol, 2,6-Di-tert.-butyl-
4-phenyl-phenol, 2,6-Di- methylbenzyl-p-kresol, 3-(3,5-
Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure-octylester;

Bis-phenole wie:

- 2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol)
15 2,2-Methylen-bis-(4-ethyl-6-tert.-butyl-phenol)
2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6-nonyl-phenol)
2,2-Methylen-bis-(4-methyl-6- α -methylcyclohexyl-phenol),
2,2-n-Butyliden-bis-(4,6-dimethyl-phenol)
2,2-Isobutyliden-bis-(4,6-dimethyl-phenol)
20 2,2-Thio-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol)
4,4-n-Butyliden-bis-(2,6-di-tert.-butyl-phenol)
4,4-n-Butyliden-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol)
4,4-Thio-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol)
1,4-Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-2,3,5,6-
25 tetramethyl-benzol, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-
benzyl)-sulfid, 1,2-Ethylenglykol-bis-3-(3,5-di-
tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäureester;

Tris-phenole wie:

1,1,3-Tris-(3,5-dimethyl-4-hydroxy-phenyl)-propan,
1,1,3-Tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-
butan, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-benzyl)-
2,4,6-trimethyl-benzol, Trimethylolpropan-tris-3-(3,5-
5 di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäureester;

Tetra-phenole wie:

Pentaerithrit-tetra-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy-
phenyl)-propionsäureester.

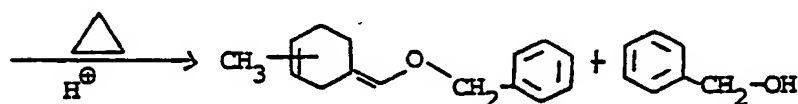
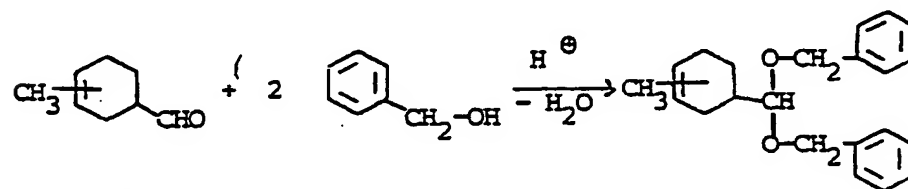
Aufgrund ihrer geringen Eigenfarbe lassen sich die erfin-
10 dungsgemäß hergestellten thermoplastischen Copoly-
merisate besonders gut zu brillanten Tönen mit bekannten
Farbstoffen oder Pigmenten einfärben. Die Produkte
der Erfindung fallen je nach Herstellung und Monomeren-
kombination im allgemeinen pulverförmig oder in Perlform
15 an. Sie werden verwendet für Formkörper aller Art. Die
Copolymerisate können auch zur Herstellung von Filmen
oder zu Beschichtungen dienen.

Experimenteller Teil

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Prozentangaben auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben. Die Grenzviskosität η $[\text{dl/g}]$ wurde in Dimethylformaid
 5 bei 25°C bestimmt.

Als Beispiel für die Synthese eines Enolethers sei die Umsetzung von Methyltetrahydrobenzaldehyd und Benzylalkohol beschrieben. Entsprechend dieser Arbeitsvorschrift sind alle Enolether zugänglich:

10 Synthese des Enolethers aus Methyltetrahydrobenzaldehyd und Benzylalkohol



Die Enolethersynthese verläuft über zwei Stufen. Zunächst werden der jeweilige Aldehyd mit dem entsprechenden Alko-
 15 hol sauerkatalysiert unter Azeotropbedingungen zum Acetal umgesetzt, das anschließend in der Hitze ebenfalls sauerkatalysiert zum Enolether gespalten wird. Alle eingesetzten Verbindungen wurden analog dargestellt. Beispielhaft

sei die Synthese des Enolethers nach obigem Schema angegeben.

484 g (3,9 Mol) eines Gemisches aus 3- und 4-Methylcyclohexen-3-aldehyd-(1) wurden in 300 ml Cyclohexen mit 970 g
5 (~ 9 Mol) Benzylalkohol und einem Gemisch aus 3,44 g
p-Toluolsulfonsäure und 3 g Chinolin unter H_2O -Abspaltung umgesetzt. Sobald die H_2O -Abscheidung beendet ist, wird in Vakuum eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei wird zu-
10 nächst eine niedrigsiedende Fraktion aus Benzylalkohol und Enolether erhalten. Die Reindarstellung erfolgt durch Refraktionierung bei $Kp_{0,08}$ $99^{\circ}C$; n_D^{20} : 1,5451.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

15 In einem 6 l - Rührkessel werden unter Stickstoff

1400 ml Wasser
111 g Styrol
90 g Acrylnitril
63 g Natriumalkylsulfonat
20 0,44 g Kaliumperoxidisulfat
1,0 g Enolether als Regler

vorgelegt.

Man erwärmt auf $80^{\circ}C$ und rührt 30. Min. bei dieser Temperatur. Dann werden Lösung 1 und Lösung 2 inner-
25 halb von 100 Min. in den Autoklaven gegeben.

Lösung 1

1000 g Styrol
350 g Acrylnitril
10,0 g Regler (Enolether)

5 Lösung 2

15 g Natriumalkylsulfonat
4,0 g Kaliumperoxidisulfat, gelöst in 1600 ml Wasser.

Anschließend wird noch 1 Std. bei 80°C gerührt. Nach Bestimmung des Feststoffgehaltes und des pH-Wertes wird
10 die Emulsion koaguliert und aufgearbeitet. Von dem erhaltenen trockenen Reaktionsprodukt werden die Grenzviskosität in Dimethylformamid bei 25°C und der Acrylnitrilgehalt bestimmt. In den folgenden Tabellen 6-11
15 sind die in den Beispielen 1-40 eingesetzten Enolether und jeweils die vorerwähnten Daten aufgeführt.

Tabelle 6

Le A 20 162

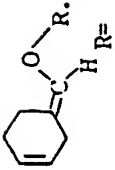


Beispiel lfde Nr.	Regler 	Polymeremulsion		Feststoff- gehalt (Gew.-%)	Viskosität $\frac{[\eta]}{dl/g}$	Copolymerisat Acrylnitrilgehalt (Gew.-%)
		pH				
1		9,1		35,6	0,87	24,8
2	-CH ₃	8,5		34,4	1,02	24,8
3	-C ₂ H ₅	8,7		33,5	0,80	24,6
4	-n-C ₃ H ₇	8,9		33,3	0,88	23,8
5	-n-C ₄ H ₉	8,5		33,1	0,74	22,0
6	-iso-C ₄ H ₉	8,7		34,3	0,83	24,6
7	-n-C ₅ H ₁₁	8,8		34,3	0,76	25,8
8	-n-C ₆ H ₁₃	8,6		33,2	0,77	24,2
9	-n-C ₈ H ₁₇	8,9		34,9	0,92	24,6
10	-3,4,5-Tri- methylhexyl	8,6		35,2	0,72	24,8
11	-n-C ₁₀ H ₂₁	8,5		33,0	0,77	24,2
12	-n-C ₁₂ H ₂₅	8,9		33,9	0,94	26,3
13	-n-C ₁₆ H ₃₃	8,5		32,6	1,12	25,6
14		8,1		35,8	0,80	26,2

Tabelle 7

Le A 20 162

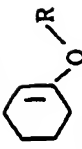

Beispiel	Regler 	<u>Polymeremulsion</u>		<u>Copolymerisat</u>	
		pH	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$	Acrylnitrilgehalt [Gew.-%]
15	-2-Ethyl-hexyl	8,4	32,4	1,11	25,2
16	-3,4,5-Tri-methylhexyl	8,8	34,5	1,21	24,7
17		8,5	33,0	0,93	27,1

Tabelle 8

Le A 10 162

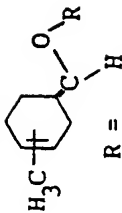






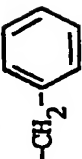

Beispiel lfde Nr.	Regler	pH	<u>Polymeremulsion</u> Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität $\frac{\eta_{sp}}{c}$ [dl/g]	<u>Copolymerisat</u> Acrylnitrilgehalt [Gew.-%]
18	 $R = \text{H}$	8,7	33,5	0,77	25,9
19	 $-\text{CH}_2-$	8,6	34,2	0,75	25,4
20	-2-Ethyl- hexyl	8,0	34,7	0,78	25,8
21	-n-butyl	8,2	34,3	0,72	26,2
22	-n-nonyl	8,2	35,2	0,82	26,2
23	-n-decyl	7,9	37,6	0,76	25,6
24	-n-hexyl	8,4	34,3	1,14	25,7
25	 $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	8,05	34,3	0,76	25,9
26	 $-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CH}_3$	8,01	25,0	0,72	26,3
27	 $-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	8,25	33,3	0,96	25,0
28	 $-(\text{CH}_2)_{15}-\text{CH}_3$	8,2	34,6	0,76	24,2

Tabelle 9

Le A 20 162

Beispiel lfde Nr.	Regler 	Polymeremulsion			Copolymerisat	
		pH	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität $\frac{[\eta]}{[\eta]_0}$	Acrylnitrilgehalt [Gew.-%]	
29		8,5	33,7	1,03	25,8	
30		8,5	33,5	1,23	26,7	
31	2-Ethyl- hexyl	8,6	34,3	1,18	26,3	
32	$-C_{10}H_{21}$	8,7	34,8	1,22	25,0	-26 -
33	-3,4,5-Tri- methylhexyl	8,5	32,8	1,16	25,0	

0036136

16 A 20
Tabelle 10


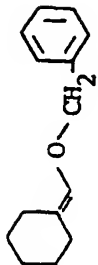
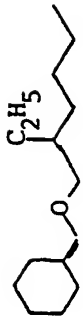
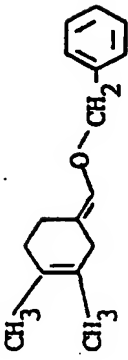
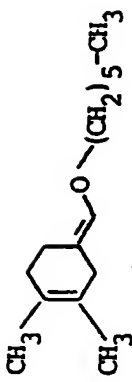
Beispiel lfd. Nr.	Regler	Polymeremulsion		Copolymerisat	
		pH	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität [η] dl/g	Acrylnitrilgehalt [Gew.-%]
34		8,5	33	1,12	24,7
35		8,6	34,7	1,08	25,0
36		8,8	34,6	1,08	20,4

Tabelle 11

Le A 20 162

Beispiel lfde. Nr.	Regler	Polymeremulsion		Copolymerisat	
		pH	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Viskosität [η] [dl/g]	Acrylnitrilgehalt [Gew.-%]
37		8,05	34,6	0,79	24,4
38		8,65	35,3	0,69	24,2
39	Vergleichsversuche ohne Regler		35,5	1,42	25,4

Beispiel 40

In einem Stickstoff gespülten 5 l-Rührkessel mit Gitterrührer werden bei Raumtemperatur vorgelegt:

5 3000 g Styrol
 1000 g Acrylnitril
 35 g Regler von Beispiel Nr. 18

10 Aus einer Initiatorlösung (Lös. 1) werden 50 ml in die Vorlage gegeben. Anschließend wird der Ansatz auf 93°C aufgeheizt. Wenn ein Umsatz von 15 % erreicht ist, wird kontinuierlich Lösung 2 zugegeben. Die Regelung der Initiatorzufuhr (Lösung 1) erfolgt entsprechend der Reaktor-Innentemperatur.

Lösung 1: 200 g tert. Butylperpivalat in 3800 g Toluol

15 Lösung 2: 7640 g Acrylnitril
 19980 g Styrol
 220 g Regler von Beispiel Nr. 18

Der Durchsatz beträgt 7,5 kg / Std. Der Monomerumsatz während des stationären Zustandes liegt bei 28 %.

20 In das austretende Reaktionsprodukt wird eine Stabilisatorlösung (Lösung 3)

Lösung 3: 80 g 2,6-di-tert.-Butyl-p-kresol
 160 g 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6- β -methyl-
 cyclohexyl-phenol)
 3760 g Toluol

mit 150 g / Std. hinzugegeben. Der Polymerisatsirup wird über eine Ausdampfschnecke mit angeschlossener Granulierungsstufe aufgearbeitet.

Analytische Daten des Copolymerisats:

5

$$[\eta] = 0,71 \text{ [dl/g]}$$

Acrylnitrilgehalt: 26,5 Gew.-%

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten von Styrol und/oder dessen Derivaten durch Polymerisation von

5 a) 95-20 Gew.-% eines oder mehrerer Monovinylaromaten und

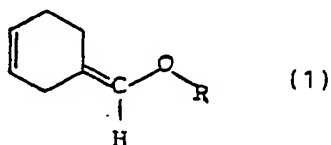
b) 5-80 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

10 wobei die Summe des Monomerengemisches aus a) und b) 100 Gew.-% beträgt und bis zu 75 Gew.-% ersetzt sein kann durch C_1 - C_{20} -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von 0,01 - 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomere, eines oder mehrerer

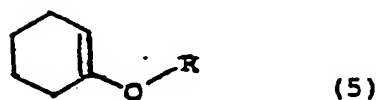
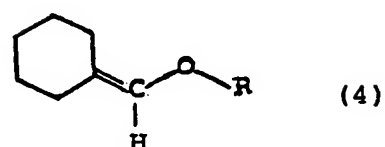
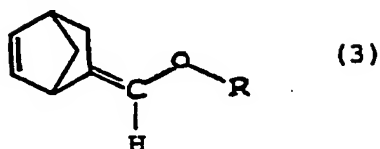
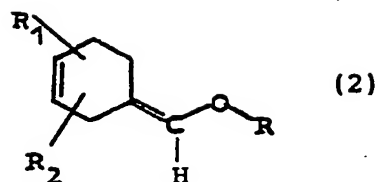
15 Enolether, die sich von aliphatischen oder cycloaliphatischen Aldehyden oder Ketonen ableiten, durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,05 - 1 Gew.-% Enolether, bezogen auf Gesamtmonomere, eingesetzt werden.

- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Enolether der Formeln 1 - 5 eingesetzt werden.



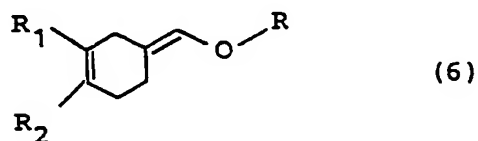
- 32 -



in denen R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind
und Wasserstoff oder einen C_1 - C_5 -Alkylrest bedeu-
ten und R ein C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_5 - C_{10} -Cycloalkyl-
oder C_7 - C_{20} -Aralkylrest ist.

5

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, daß ein Enolether der Formel 6 eingesetzt
wird



20

in der R_1 und R_2 gleich oder verschieden sind und

Wasserstoff oder einen C_1 - C_5 -Alkylrest bedeuten und R einen C_1 - C_{18} -Alkyl-, Cyclohexyl- oder Benzylrest bedeutet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomeres a) Styrol und als Monomeres b) Acrylnitril eingesetzt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 75 Gew.-% des Monomeregemisches aus Styrol und Acrylnitril durch C_1 - C_8 -Alkylester der Acryl- und/oder Methacrylsäure ersetzt werden.
7. Verfahren nach 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Emulsion, Suspension oder Masse durchgeführt wird.
8. Copolymerisate von Styrol und/oder dessen Derivaten, hergestellt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0036136

Nummer der Anmeldung
EP 81 10 1572

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>EP - A - 0 008 444 (BAYER)</p> <p>* Ganz *</p> <p>-----</p>	1-8	C 08 F 212/10 2/38
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 F 12/00 12/10 212/00 212/10 2/38 2/42
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: mündliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument S: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	23-06-1981	CAUWENBERG	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)